

## METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE FOIL FOR ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR

**Patent number:** JP11097298

**Publication date:** 1999-04-09

**Inventor:** TAIHEI MASAHIKO; KOJIMA KOICHI; WATANABE YOSHIHIRO

**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

**Classification:**

- **international:** H01G9/04; C23F1/20; C23G1/12; C25F3/04

- **european:**

**Application number:** JP19970254540 19970919

**Priority number(s):**

### Abstract of JP11097298

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the pit creating point with Zn components by dipping an Al foil in sulfuric acid or a soln. contg. its salt to dissolve the natural oxide film of the foil, thereby dispersing much Zn components over its surface.

**SOLUTION:** An Al foil is dipped in sulfuric acid or a soln. contg. its salt to dissolve the natural oxide film of the foil, thereby dispersing much Zn components over its surface to increase the pit creating points with the Zn components where the sulfuric acid or the soln. is set to a concn. of about 0.005-0.1 mol/l and a liq. temp. of about 50-90 deg.C, this dispersing the Zn components existing like spots to re-deposit and uniformly disperse over the Al foil surface.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号  
特開平11-97298  
(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 01 G 9/04	3 0 4	H 01 G 9/04 3 0 4
C 23 F 1/20		C 23 F 1/20
C 23 G 1/12		C 23 G 1/12
C 25 F 3/04		C 25 F 3/04 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-254540	(71)出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日 平成9年(1997)9月19日	(72)発明者 太平 雅彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(72)発明者 小島 浩一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(72)発明者 渡辺 善博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 アルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法

(57)【要約】

【課題】 単位面積当たりの静電容量の高い電極箔を製造することができるアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 鉛成分を含有するアルミニウム箔のエッチング工程の前に、前記アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬することによりアルミニウム箔の自然酸化皮膜を溶解させ、このアルミニウム箔の表面に鉛成分を多数分散させて鉛成分によるピット発生起点を増加させる前処理工程を設けたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛成分を含有するアルミニウム箔のエッチング工程の前に、前記アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬することによりアルミニウム箔の自然酸化皮膜を溶解させ、このアルミニウム箔の表面に鉛成分を多数分散させて鉛成分によるピット発生起点を増加させる前処理工程を設けたアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

【請求項2】 硫酸もしくはその塩を含む溶液における硫酸濃度を0.005～0.1モル／lの範囲に設定した請求項1に記載のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

【請求項3】 硫酸もしくはその塩を含む溶液における液温を50～90℃の範囲に設定した請求項1または2に記載のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、セットの小型化、高信頼性化に伴い、アルミ電解コンデンサに対するユーザからの小型化、コストダウンのニーズが急速に高まっているため、アルミ電解コンデンサ用電極箔も従来以上に単位面積当たりの静電容量を高める必要が生じている。

【0003】従来のこの種のアルミ電解コンデンサ用電極箔は、アルミ電解コンデンサの小型化を図るために、アルミニウム箔を電気化学的あるいは化学的にエッチングして有効表面積を拡大したものが使用されている。この表面積の拡大のために種々のエッチング方法が研究されているが、一般にはまず、アルミニウム箔の投入直後の前処理工程として、アルミニウム箔に付着した油などの汚れやごみ等を除去するために洗浄液にアルミニウム箔を浸漬して洗浄した後、数種類の異なるエッティング槽に連続的に挿入し、かつ各エッティング槽内で電流を印加したりあるいは化学溶解させることによってアルミニウム箔の表面積を徐々に拡大するエッティングを行い、そして後処理工程において最終洗浄を行った後、乾燥させ、これを巻き取ることによりアルミ電解コンデンサ用電極箔を製造するようにしている。

【0004】特に有効表面積の大きいアルミ電解コンデンサ用電極箔を得るためには、アルミニウム箔の表面にいかに多数のピットを均一に発生させるかが重要なポイントとなる。一般には、ピットの発生やピットの分布は原材料となるアルミニウム箔の表面状態、特にアルミニウム箔の表面に存在する表面皮膜の不均一の程度や不純物金属の偏析によって著しい影響を受けることが知られている。

【0005】アルミニウム箔の表面状態の改質については、これまでにもいくつかの手法が試みられてきてお

り、表面皮膜の溶解除去、表面凹凸形状の抑制、微細凹凸化、もしくは皮膜生成による均一な表面皮膜化、不純物金属の表面付着等の提案がなされている。また、原箔メーカーからも、不純物金属の量や圧延痕についての改良例も多く提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、表面皮膜の溶解除去を出発点とする改質方法では、表面酸化皮膜とともに最表層に存在する鉛等のピット発生起点となる不純物金属も溶解してしまうため、未処理時と比較するとピット集中は抑制されるが、ピット発生起点の減少が生じる。また、前処理液中にピット発生起点となり得る鉛を溶解させて、電解もしくは化学的にアルミニウム箔の表面に鉛を付着させる方法においては、工程運用上重金属が混入した処理液の回収について十分な配慮を行う必要があった。

【0007】本発明は上記従来の課題を解決するもので、単位面積当たりの静電容量の高い電極箔を製造することができるアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法を提供すること目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法は、鉛成分を含有するアルミニウム箔のエッティング工程の前に、前記アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬することによりアルミニウム箔の自然酸化皮膜を溶解させ、このアルミニウム箔の表面に鉛成分を多数分散させて鉛成分によるピット発生起点を増加させる前処理工程を設けたもので、この製造方法によれば、単位面積当たりの静電容量の高いアルミ電解コンデンサ用電極箔を製造することができるものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、鉛成分を含有するアルミニウム箔のエッティング工程の前に、前記アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬することによりアルミニウム箔の自然酸化皮膜を溶解させ、このアルミニウム箔の表面に鉛成分を多数分散させて鉛成分によるピット発生起点を増加させる前処理工程を設けたもので、この製造方法によれば、アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬するようとしているため、この浸漬によりアルミニウム箔表面の自然酸化皮膜とアルミニウム素地の溶解が起こり、そしてこれと同時にアルミニウム箔中に存在する鉛成分も溶解するもので、この場合、溶解した鉛成分はアルミニウムと比較して硫酸への溶解性が低いため、鉛成分は界面での濃度が飽和すると直ちにアルミニウム箔の表面に再析出するもので、この時、スポット状に存在していた鉛成分はスポットから分散して再析出するため、鉛成分はアルミニウム箔の表面により均一に散らばるものである。

【0010】このように本発明では、鉛成分の優先的再析出を利用して、深さ方向に散らばっている鉛成分をアルミニウム箔の最表層で多数分散させながら濃縮するようしているため、アルミニウム箔の表面皮膜の不均一性を抑えることができるとともに、ピット発生起点となる鉛成分は未処理時よりも濃度が増加したアルミニウム箔の表面を得ることができ、その結果、次のエッチングにおいては、ピットの分散と密度アップを同時に図ることができるため、アルミ電解コンデンサ用電極箔の表面積は拡大されて単位面積当たりの静電容量アップを図ることができるものである。

【0011】なお、上記硫酸の代わりに硝酸を使用した場合、アルミニウム箔の表面に酸化皮膜が生成されるため、この酸化皮膜の生成により溶解が著しく抑えられて鉛成分の溶解および再析出が発生しないものである。また、硝酸を含む溶液の温度、硝酸濃度等を変更してアルミニウム素地の溶解を促進させた条件においては、鉛成分の溶出が激しく起こるだけで鉛成分の再析出は見られないものである。そしてまた上記硫酸の代わりにりん酸を使用した場合においても、鉛成分の優先的な再析出は見られないものである。

【0012】請求項2に記載の発明は、硫酸もしくはその塩を含む溶液における硫酸濃度を0.005～0.1モル／1の範囲に設定したもので、硫酸濃度が0.005モル／1以下の場合は、硫酸によるアルミニウム箔に含まれる鉛成分の溶解効果が少ないため、特性に影響を及ぼすまでの鉛成分の濃縮効果が得られないものであり、一方、硫酸濃度が0.1モル／1以上の場合には、硫酸による鉛成分の溶解量が多くなり過ぎるため、鉛成分の濃縮効果がなくなり、これによりピット密度の低下が起こるものであり、したがって、硫酸濃度は0.005～0.1モル／1の範囲が好適である。

【0013】請求項3に記載の発明は、硫酸もしくはその塩を含む溶液における液温を50～90℃の範囲に設定したもので、液温が50℃以下の場合は、アルミニウム箔に含まれる鉛成分の溶解が発生せず、一方、液温が90℃以上の場合は、温度上昇により鉛成分の溶解度が多くなり過ぎるため、アルミニウム箔の表面に存在する鉛成分が減少し、これにより、ピット密度の低下が起こるものであり、したがって、液温は50～90℃の範囲が好適である。

【0014】以下、本発明の実施の形態1～5および比較例1、2について説明する。

(実施の形態1) 鉛成分を含有する純度99.98%、厚み100μmのアルミニウム箔を用意し、このアルミニウム箔を硫酸濃度が0.002モル／1で、かつ液温

が95℃の硫酸溶液中に2分間浸漬した。その後、水洗いを行い、次に、液温が85℃でかつ塩酸濃度10%、硫酸濃度10%の酸性水溶液中に浸漬し、この状態で電流密度が0.2A/cm<sup>2</sup>の直流を200秒間印加してピット発生処理を行い、その後、水洗いを行い、次に液温が80℃で、かつ濃度が5%の塩酸溶液中にピット発生処理を行ったアルミニウム箔を浸漬し、この状態で電流密度が0.1A/cm<sup>2</sup>の直流を印加して後段、すなわち最終段のエッティング処理を行った。

【0015】(実施の形態2) 実施の形態1と同一のアルミニウム箔を用意し、このアルミニウム箔を硫酸濃度が0.005モル／1で、かつ液温が90℃の硫酸溶液中に2分間浸漬した以外は、実施の形態1と同一のエッティング処理を行った。

【0016】(実施の形態3) 実施の形態1と同一のアルミニウム箔を用意し、このアルミニウム箔を硫酸濃度が0.02モル／1で、かつ液温が70℃の硫酸溶液中に2分間浸漬した以外は、実施の形態1と同一のエッティング処理を行った。

【0017】(実施の形態4) 実施の形態1と同一のアルミニウム箔を用意し、このアルミニウム箔を硫酸濃度が0.1モル／1で、かつ液温が60℃の硫酸溶液中に2分間浸漬した以外は、実施の形態1と同一のエッティング処理を行った。

【0018】(実施の形態5) 実施の形態1と同一のアルミニウム箔を用意し、このアルミニウム箔を硫酸濃度が0.2モル／1で、かつ液温が45℃の硫酸溶液中に2分間浸漬した以外は、実施の形態1と同一のエッティング処理を行った。

【0019】(比較例1) 実施の形態1と同一のアルミニウム箔を用意し、そしてその後はエッティング前の浸漬処理を行わずに、実施の形態1と同一のエッティング処理を行った。

【0020】(比較例2) 実施の形態1と同一のアルミニウム箔を用意し、このアルミニウム箔を硫酸濃度が10%で、かつ液温が50℃の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間浸漬した。その後、水洗いを行い、そしてこの後は、上記実施の形態1と同一のエッティングを行った。

【0021】上記した本発明の実施の形態1～5および比較例1、2において得られたエッティング箔を濃度が10%で、かつ液温が50℃の硝酸水溶液中で1分間洗浄した後、濃度が8%で、かつ液温が90℃の硼酸水溶液中で500V化成を行ったアルミ電解コンデンサ用電極箔について静電容量を測定した結果を(表1)に示す。

【0022】

【表1】

	前処理		表面の微量元素 元素分析 鉛量 (ppm)	エッチング箔特性		
	硫酸濃度 (モル/ℓ)	硫酸温度 (℃)		表面 ピット密度 (百万個/cm <sup>2</sup> )	500V化成 静電容量 (100 μF/cm <sup>2</sup> )	評価
実施の形態1	0.002	95	97	6.5	47	×
実施の形態2	0.005	90	225	9.2	56	○
実施の形態3	0.02	70	900	12	62	◎
実施の形態4	0.1	60	700	9.8	59	○
実施の形態5	0.2	45	75	6	44	×
比較例1	なし	なし	95	6.5	48	×
比較例2	水酸化ナトリウム水溶液 10%, 50℃, 2分		72	5.7	52	△

【0023】なお、この(表1)では静電容量の測定結果以外に、前処理硫酸条件の違いに基づく本発明の実施の形態1～5のアルミ電解コンデンサ用電極箔の特性とエッチング処理を行う直前におけるアルミニウム箔の表面の微量元素(鉛成分)の量の分析結果、および比較例1、2におけるアルミ電解コンデンサ用電極箔の特性とエッチング処理を行う直前におけるアルミニウム箔の表面の微量元素(鉛成分)の量の分析結果をも示しているものである。

【0024】上記(表1)から明らかのように、前処理工程における硫酸濃度が0.005～0.1モル/ℓの範囲で、かつ液温が50～90℃の範囲で前処理工程の浸漬処理を施した本発明の実施の形態2、3、4は前処理後のエッチング処理を行う直前におけるアルミニウム箔の表面の微量元素(鉛成分)の量の増加と、エッチング処理後のピット密度の増加が見られ、これにより、比較例1、2に比べて単位面積当たりの静電容量を約20～30%アップさせることができるものである。

【0025】なお、比較例1のように前処理を行わない場合においては、自然酸化皮膜の影響により鉛成分の集中が大きくなつてピット集中が多数発生し、これにより、静電容量の向上が図れないものである。また比較例2のようにアルミニウム箔を濃度が10%で、かつ液温が50℃の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、その後、水洗いを行う前処理では、エッチング処理を行う直前におけるアルミニウム箔の表面の微量元素(鉛成分)の量が少なくなるため、ピット集中を防ぐことはできるが、前処理を行わない比較例1に比べてエッチング箔の特性向上は小さいものである。

【0026】また、本発明の実施の形態1のように硫酸濃度が0.005%より小さい場合は、前処理後のエッチング処理を行う直前におけるアルミニウム箔の表面の微量元素(鉛成分)の量は、比較例1の場合とほとんど

変わらないため、エッチング処理後のピット密度や静電容量も比較例1と比べてほとんど変化が現れていないもので、これは、この濃度域の硫酸処理ではアルミニウム箔の表面への侵食が起きにくいため、アルミニウム箔の表面の酸化皮膜および鉛成分の両方の溶解効果が少なくなつて、本発明の実施の形態2、3、4のような効果が現れにくいものと考えられる。

【0027】一方、本発明の実施の形態1のように硫酸濃度が0.1モル/ℓより大きい場合は、前処理後のエッチング処理を行う直前におけるアルミニウム箔の表面の微量元素(鉛成分)の量は比較例1と比べて少なくなっているもので、これにより、エッチング処理後のピット密度や静電容量も比較例1と比べて低下しているものである。これは、この濃度域の硫酸処理ではアルミニウム箔の表面への侵食が強いため、アルミニウム箔の表面の酸化皮膜や鉛成分の溶解が過剰に行われることになり、これにより、アルミニウム箔の表面への鉛成分の再析出が起きにくくなつて、アルミニウム箔の表面で鉛成分の濃縮が起きず、その結果、エッチング処理後のピット密度や静電容量の低下を招いているものと考えられる。

#### 【0028】

【発明の効果】以上のように本発明のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法は、鉛成分を含有するアルミニウム箔のエッチング工程の前に、前記アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬することによりアルミニウム箔の自然酸化皮膜を溶解させ、このアルミニウム箔の表面に鉛成分を多数分散させて鉛成分によるピット発生起点を増加させる前処理工程を設けたもので、この製造方法によれば、アルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬するようにしているため、この浸漬により、アルミニウム箔の表面の自然酸化皮膜をアルミニウム箔を硫酸もしくはその塩を含む溶液に浸漬す

るようにしているため、この浸漬により、アルミニウム箔の表面の自然酸化皮膜とアルミニウム素地の溶解が起こり、そしてこれと一緒にアルミニウム箔中に存在する鉛成分も溶解するもので、この場合、溶解した鉛成分はアルミニウムと比較して硫酸への溶解性が低いため、鉛成分は界面での濃度が飽和すると直ちにアルミニウム箔の表面に再析出するもので、この時、スポット状に存在していた鉛成分はスポットから分散して再析出するため、鉛成分はアルミニウム箔の表面により均一に散らばるものである。

【0029】このように本発明では、鉛成分の優先的再析出を利用して、深さ方向に散らばっている鉛成分をア

ルミニウム箔の最表層で多数分散させながら濃縮するようとしているため、アルミニウム箔の表面皮膜の不均一性を抑えることができるとともに、ピット発生起点となる鉛成分は未処理時よりも濃度が増加したアルミニウム箔の表面を得ることができ、その結果、次のエッチングにおいては、ピットの分散と密度アップを同時に図ることができるため、アルミ電解コンデンサ用電極箔の表面積は拡大されて単位面積当たりの静電容量アップを図ることができるものである。またこの静電容量アップはアルミ電解コンデンサの小型化、コストダウンに寄与し得るものである。